

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平8-315852**

(43)公開日 平成8年(1996)11月29日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 10/30

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

H 01 M 10/30

A

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号	特願平7-119935	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成7年(1995)5月18日	(72)発明者	児守 克典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	木村 忠雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	松田 宏夢 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】ニッケル水素蓄電池

(57)【要約】

【目的】長寿命で、高率放電特性に優れるニッケル水素蓄電池を提供する。

【構成】ニッケル酸化物またはニッケル水酸化物を含む正極、水素吸蔵合金を含む負極、正極と負極との間に挿入されたセパレータ、およびアルカリ水溶液からなる電解液を具備し、電解液中または負極中に硫化物を含有するニッケル水素蓄電池。負極合金の腐食の進行を食い止め、寿命特性を大幅に改善することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ニッケル酸化物またはニッケル水酸化物を含む正極、水素吸蔵合金を含む負極、前記正極と負極との間に挿入されたセパレータ、およびアルカリ水溶液からなる電解液を具備し、前記電解液が硫化物を含有することを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【請求項2】水素吸蔵合金がFeを含有する請求項1記載のニッケル水素蓄電池。

【請求項3】硫化物がK<sub>2</sub>S、S<sub>n</sub>S、Na<sub>2</sub>S、チオグリコール酸、およびSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項1記載のニッケル水素蓄電池。

【請求項4】電解液の硫化物含有量が0.1g/dm<sup>3</sup>以上10g/dm<sup>3</sup>以下である請求項3記載のニッケル水素蓄電池。

【請求項5】ニッケル酸化物またはニッケル水酸化物を含む正極、水素吸蔵合金を含む負極、前記正極と負極との間に挿入されたセパレータ、およびアルカリ水溶液からなる電解液を具備し、前記負極が硫化物を含有することを特徴とするニッケル水素蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル水素蓄電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、可逆的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金粉末を負極に用いたニッケル水素蓄電池がエネルギー密度が高く、サイクル寿命も長い二次電池として注目されている。近年の2次電池を使用するポータブル機器は、高性能化および多様化が進んでおり、従来から使用されているニッケルカドミウム蓄電池などの2次電池に比べて、エネルギー密度やサイクル寿命が優れるニッケル水素蓄電池の生産量はさらに増大すると予想されている。サイクル寿命の長いニッケル水素蓄電池作製のための負極の水素吸蔵合金の長寿命化技術として、水素吸蔵合金組成によるもの、水素吸蔵合金組織の制御によるもの、水素吸蔵合金の粉末表面処理によるもの、水素吸蔵合金の鋳造法として急冷法を用いるものなどがある。

【0003】水素吸蔵合金には、主に希土類元素/ニッケルなどからなるAB<sub>5</sub>タイプとジルコニウム/マンガンなどからなるAB<sub>2</sub>タイプなどがあり、現在ポータブル機器用等の電源としては、主にAB<sub>5</sub>タイプの水素吸蔵合金が使われている。AB<sub>5</sub>タイプ水素吸蔵合金は、従来より、合金中へのCo元素添加によりニッケル水素蓄電池のサイクル寿命が向上することが知られており、AB<sub>5</sub>タイプの長寿命ニッケル水素蓄電池用としてCoを含む水素吸蔵合金が数多く提案されている（特公平5-86029号公報、特開昭61-91863号公報など）。現在、実用に供されているニッケル水素蓄電池用

水素吸蔵合金には10wt%以上のCoが含有されている。また、負極中の水素吸蔵合金粉末をCuなどでメッキしマイクロカプセル化することにより、合金に耐食性を持たせて長寿命化することも提案されている（特開昭61-168866号公報）。さらに、水素吸蔵合金の鋳造法として、ガスマトマイズ法やロール急冷法などの超急冷法を採用することにより長寿命の水素吸蔵合金を作製することも提案されている（特開平6-163042号公報など）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のように従来からニッケル水素蓄電池の長寿命化の取り組みはなされているが、市場ではさらに長寿命の電池が熱望されている。特に、将来ポータブル機器の他に、ニッケル水素蓄電池を搭載した電気自動車用途が開発されると、約10年間充放電サイクルを繰り返せる長寿命の電池が要求される。したがって、従来のニッケル水素蓄電池では寿命が不十分という課題を有していた。また、長寿命な合金組成を持つ水素吸蔵合金が他の電池特性にも優れているとは限らない。例えば、Coを多く含有する合金は、サイクル寿命特性は良いが、高率放電特性がCoを含有しない合金に比べて劣っているという課題を有している。このため、Co添加以外の手段で水素吸蔵合金の長寿命化の達成が望まれていた。

【0005】また、水素吸蔵合金粉末のマイクロカプセル化は、負極板の容量密度が低くなり、コスト高になる上、大量生産に向かない方法である。ガスマトマイズ等の超急冷法を用いる技術は、実験レベルではかなり発展しているが、現在のところ大量生産が非常に困難で、多くの技術を必要とする。本発明は、上記課題に鑑み、従来のニッケル水素蓄電池に比べて、長寿命で高率放電特性に優れ、諸特性にバランスのとれたニッケル水素蓄電池を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のニッケル水素蓄電池は、ニッケル酸化物またはニッケル水酸化物を含む正極、水素吸蔵合金を含む負極、前記正極と負極との間に挿入されたセパレータ、およびアルカリ水溶液からなる電解液を具備し、前記電解液が硫化物を含有するものである。ここで、水素吸蔵合金がFeを含有することが好ましい。また、硫化物は、K<sub>2</sub>S、S<sub>n</sub>S、Na<sub>2</sub>S、チオグリコール酸、およびSb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>よりなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。電解液の硫化物含有量は、0.1g/dm<sup>3</sup>以上10g/dm<sup>3</sup>以下であることが好ましい。また、本発明のニッケル水素蓄電池は、負極が硫化物を含有するものである。

## 【0007】

【作用】ニッケル水素蓄電池のサイクル寿命劣化の主な原因の一つは、水素吸蔵合金の腐食酸化である。Coの含有量の多い水素吸蔵合金は、微粉化を抑制する効果が

あるため、腐食する合金表面積の増大を抑え、長寿命になる。本発明のニッケル水素蓄電池では、合金の腐食の進行そのものを食い止めるので、寿命特性を大幅に改善することができる。ニッケル水素蓄電池の水素吸蔵合金は、電解液であるアルカリ水溶液に接触するとその表面が腐食し、希土類等の合金構成元素の酸化物や水酸化物で覆われる。その内側は活性なニッケル金属などの金属層ができる。合金表面に酸化物や水酸化物ができると、それ以上の金属の溶出を抑えることができるので、腐食の速度は遅くなる。合金表面にこのような酸化物／水酸化物の不働態膜ができにくい合金は、溶出を食い止めることができず、電池保存特性に課題を有する。

【0008】しかしながら、この酸化物や水酸化物の層からなる合金表面の不働態膜が厚く強固になりすぎると、合金表面での水素解離反応のための活性点がなくなり、水素吸蔵合金は失活する。特に、合金構成元素としてFeを含む合金は、この不働態膜が厚くなりやすく、スムーズな水素の吸蔵放出反応を妨げる。このような合金は、合金元素溶出の抑制効果の大きい合金であるが、電池の負極としては使えない。しかし、本発明のように電解液中に硫化物を添加すると、金属の酸化物や水酸化物中で硫黄が部分的に金属原子と置き換わって強固な不働態膜の形成を防ぎ、適度な厚さの酸化物／水酸化物の膜を形成することができ、合金の耐久性を維持しつつ良好な電極充放電特性を示す。また、硫化物を負極中に添加した場合、負極中の添加物が徐々に一旦電解液に溶けだし、その後上記の機構に基づいて合金表面の金属酸化物層と置き換わる。このため、合金の微粉化などにより水素吸蔵合金の新生面が後から現われた場合でも、硫化物が後からできるために、寿命を長くすることができる。

#### 【0009】

【実施例】以下、本発明をその実施例により詳しく説明する。

##### 【実施例1】

###### (1) 評価用電池の作成

表1に示す各種添加物を含む電解液を用いて、正極規制液スタープ密閉式のニッケル水素蓄電池を以下のように作製した。水酸化ニッケルと金属コバルトと水酸化コバルトと酸化亜鉛を重量比で100:7:5:2.5の割合に秤量した粉末を良く混合した後、混合粉末20gに水を添加しペースト状にした。このペーストを縦81mm、横60mm、重量3.1gの発泡ニッケル中に充填し、乾燥後、厚み1.74mmに圧縮し正極板とした。正極板の角にリードとしてのニッケル板をスポット溶接した。金属コバルトは放電リザーブの確保に寄与し、水酸化コバルトは充電効率の改良に寄与する。この正極板1枚の理論容量は5.05Ahである。試験用電池にはこの正極板を5枚用いた。

【0010】負極は、次のようにして作製した水素吸蔵合金を用いた。すなわち、Mm(La、Ce、Nd、およびPrからなる合金)、Ni、Mn、Al、Feの各成分元素を所定の割合で混合し、高周波溶解炉で組成MmNi<sub>4.0</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.3</sub>の水素吸蔵合金のインゴットを作製した。この合金をアルゴン雰囲気下、1000°Cで10時間熱処理した。このインゴットを粉碎して平均粒径30μmの合金粉末を得た。この合金粉末19.4gにカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエン共重合体と水を100:0.5:1:20の重量比になるように加えて練合し、ペーストとした。このペーストを縦81mm、横60mm、重量2.1gのパンチングメタルに塗着し、乾燥後、厚み1.20mmまでロールプレスして負極板とした。負極板の角にリードとしてのニッケル板をスポット溶接した。この負極板1枚の理論容量は5.63Ahである。試験用電池にはこの負極板を6枚用いた。

【0011】上記の負極2と正極3とを、図1のように、スルホン化処理したリプロビレン不織布セパレーター20を介して積層し、負極のリードをニッケル製負極端子4に、正極のリードをニッケル製正極端子にそれぞれスポット溶接した。これらの極板群を厚み5mmのアクリロニトリルースチレン樹脂からなる縦108mm、横69mm、幅18mmのケース5に入れた。水酸化カリウムを主体とした比重1.3のアルカリ水溶液に各種添加物を加えた電解液を54cc加えた。3気圧で作動する安全弁6を取り付けたアクリロニトリルースチレン樹脂からなる封口板7をケースにエポキシ樹脂で接着し、正極端子および負極端子を封口板に取り付けた。なお、これら端子部にはOリング8を装着し、ナット9でしめつけることにより気密に封じた。こうして密閉電池を構成した。

##### 【0012】(2) 電池の評価

表1に、各種添加物を含む電解液を用いた評価電池のサイクル寿命および高率放電特性を示す。なお、添加物は電解液1dm<sup>3</sup>あたり2.5gである。サイクル寿命は、評価電池の容量確認時の放電容量が初期容量(5サイクル目)の90%まで劣化したサイクル数で表した。また、高率放電特性は、0.2C放電時の容量に対する240C放電時の容量の割合で示した。充放電条件については、容量確認時の充電は10時間率、すなわち2.53Aで12時間とし、放電は全て室温において5時間率5.06Aで行い、端子間電圧が1Vになるまでの放電容量を測定した。サイクル寿命試験時は、3時間率8.43Aで1時間充電し、同じく3時間率で端子電圧が1Vになるまで放電した。

##### 【0013】

###### 【表1】

試料No.	電解液添加物	サイクル寿命	放電率特性
1	K <sub>2</sub> S	1200	96
2	S <sub>n</sub> S	1000	95
3	Na <sub>2</sub> S	1000	95
4	チオグリコール酸	1000	94
5	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	950	95
比較例	無添加	500	90

【0014】表1のように、電解液に硫化物を添加した実施例の電池は、比較例に比べて著しくサイクル寿命と高率放電特性が向上している。特に、添加物としてK<sub>2</sub>Sを用いた場合のサイクル寿命が長くなっている。図2に、電解液へのK<sub>2</sub>Sの添加量とサイクル寿命の関係を示す。図から添加量は0.1~1.0 g/dm<sup>3</sup>の範囲で効果があることが分かるが、2.5 g/dm<sup>3</sup>程度で十分である。

【0015】【実施例2】本実施例では、負極の水素吸蔵合金組成とサイクル寿命との関係について調べた。ま

ず、Mm (La, Ce, Nd, よびPrからなる合

\*金)、Ni、Mn、Al、Cu、Co、Fe、Cr等の各成分元素を所定の割合で混合し、高周波溶解炉で各種組成の水素吸蔵合金のインゴットを作製した。この合金を用いて、実施例1と同様にして密閉電池を作成した。電解液には、K<sub>2</sub>Sを2.5 g/dm<sup>3</sup>含有させたものを用いた。これらの電池について、実施例1と同様の条件でサイクル寿命試験を行った。そして、実施例1と同条件下でのサイクル寿命の比較を表2に示した。

【0016】

【表2】

試料No.	水素吸蔵合金組成	サイクル寿命	
		K <sub>2</sub> S無添加	K <sub>2</sub> S添加
1	MmNi <sub>4.0</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.3</sub>	500	1200
6	MmNi <sub>4.0</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Cu <sub>0.3</sub>	400	700
7	MmNi <sub>4.0</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub>	700	900
8	MmNi <sub>3.7</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.3</sub> Cu <sub>0.3</sub>	600	1200
9	MmNi <sub>3.7</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub>	600	1300
10	MmNi <sub>3.7</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.3</sub> Cr <sub>0.3</sub>	500	1100
11	MmNi <sub>3.7</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>0.3</sub> Cu <sub>0.3</sub> Co <sub>0.3</sub>	700	900

【0017】表2から、負極の水素吸蔵合金がどのような組成であってもサイクル寿命は向上するが、Feを水素吸蔵合金中に含有する試料No. 1, 8, 9, 10は特に寿命の向上の割合が大きく、K<sub>2</sub>S無添加の場合に比べて2倍以上に寿命が伸びている。したがって、本発明はFeを含む水素吸蔵合金を用いた電池には特に効果的である。

【0018】【実施例3】本実施例では、硫化物を負極に含有させた例について説明する。負極合剤として、実施例1と同じ合金粉末19.4 gにカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエン共重合体とK<sub>2</sub>Sと水を100:0.5:1:0.3:20の重量比になるように加えて練合し、ペーストとした。このペーストを用いて負極を作成し、実施例1と同様にして密閉電池を作成した。この電池を実施例1と同条件で充放電試験を行つ

※た。その結果、サイクル寿命は1300となり、K<sub>2</sub>S無添加の比較例のサイクル寿命500に比べて長寿命になった。なお、ここではK<sub>2</sub>Sについて説明したが、他の硫化物を負極に含有させても同様に寿命を延ばす効果が得られた。

【0019】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、負極の合金粉末表面に活性点を残したまま不働態膜を形成して電解液による水素吸蔵合金腐食を抑制することができ、その結果従来のニッケル水素蓄電池に比べて、長寿命で高率放電特性に優れるニッケル水素蓄電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における密閉式電池の概略構成を示す縦断面図である。

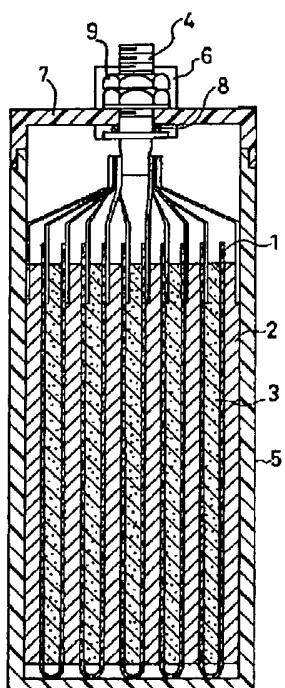
【図2】電解液のK<sub>2</sub>S含有量と電池のサイクル寿命との関係を示した図である。

【符号の説明】

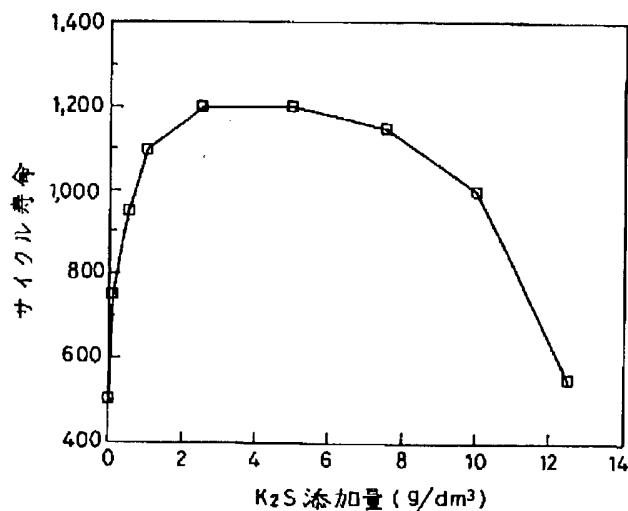
1 セパレータ  
2 負極

3 正極  
4 負極端子  
5 ケース  
6 安全弁  
7 封口板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内